

(19)日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136211

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

| (51)Int.CL ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 25/04 | L E E | 9186-4 J | | |
| 77/00 | L Q S | 9286-4 J | | |
| // C 0 8 G 69/40 | N S P | 9286-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数5(全13頁)

| | | | |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-284783 | (71)出願人 | 000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)10月22日 | (72)発明者 | 石橋 謙 静岡県富士市数島2番地の1 旭化成工業株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 川上 謙 静岡県富士市数島2番地の1 旭化成工業株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 森 哲也 (外2名) |

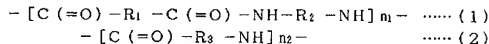
(54)【発明の名称】 スチレン系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】優れた帯電防止性を有し、熱安定性が良く、成形体とした時に層状剥離を生じさせないようなスチレン系樹脂組成物を提供する。

【構成】スチレン系樹脂成分70～95重量%と、特定のポリアミドエラストマー5～30重量%とからなるスチレン系樹脂組成物。前記ポリアミドエラストマーのポ

リアミドセグメントを、ジイソシアネートとジカルボン酸との重縮合で形成されて下記(1)式で表されるポリアミド(1)と、下記(2)式で表されるポリアミド(2)とで構成する。透明な組成物とするには、前記スチレン系樹脂とポリアミドエラストマーとの屈折率差を0.02以下とする。

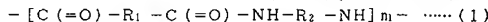


(但し、 R_1 , R_2 のうち少なくとも一方が芳香族炭化 水素残基である。)

1

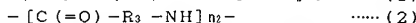
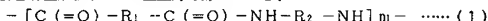
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) スチレン系樹脂成分70~95重量%と、



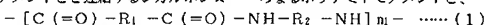
(但し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ二価の炭化水素残基であり、 R_1 、 R_2 のうち少なくとも一方が芳香族炭化水素残基であり、全ポリアミドセグメント中の n_1 の平均値が1~20である。)

(ロ) 50重量%以上のポリオキシエチレンを含有し、数平均分子量が500~6000であるポリオキシアルキレンセグメントと、(ハ) ポリアミドセグメントとポリオキシアルキレンセグメントとを連結するジカルボン酸、ジアミン、またはジイソシアネートとからなり、(イ) と (ハ) との合計含有量が20~70重量%であ



(但し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ二価の炭化水素残基であり、 R_1 、 R_2 のうち少なくとも一方が芳香族炭化水素残基であり、 R_3 は炭素数5~11の二価の炭化水素残基であり、全ポリアミドセグメント中の n_1 、 n_2 の平均値がそれぞれ1~20である。)

(ロ) 50重量%以上のポリオキシエチレンを含有し、数平均分子量が500~6000であるポリオキシアルキレンセグメントと、(ハ) ポリアミドセグメントとポリオキシアルキレンセグメントとを連結するジカルボン



(但し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ二価の炭化水素残基であり、 R_1 、 R_2 のうち少なくとも一方が芳香族炭化水素残基であり、全ポリアミドセグメント中の n_1 の平均値が1~20である。)

(ロ) 50重量%以上のポリオキシエチレンを含有し、数平均分子量が500~6000であるポリオキシアルキレンセグメントと、(ハ) ポリアミドセグメントとポリオキシアルキレンセグメントとを連結するジカルボン酸、ジアミン、またはジイソシアネートとからなり、(イ) と (ハ) との合計含有量が20~70重量%であるポリアミドエラストマー成分5~30重量%とからな



(但し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ二価の炭化水素残基であり、 R_1 、 R_2 のうち少なくとも一方が芳香族炭化水素残基であり、 R_3 は炭素数5~11の二価の炭化水素残基であり、全ポリアミドセグメント中の n_1 、 n_2 の平均値がそれぞれ1~20である。)

(ロ) 50重量%以上のポリオキシエチレンを含有し、数平均分子量が500~6000であるポリオキシアルキレンセグメントと、(ハ) ポリアミドセグメントとポリオキシアルキレンセグメントとを連結するジカルボン酸、ジアミン、またはジイソシアネートとからなり、(イ) と (ハ) との合計含有量が20~70重量%であ

50

2

* (B) (イ) ジイソシアネートとジカルボン酸との重付加で形成されて下記(1)式で表されるポリアミド

(1) からなるポリアミドセグメントと、

※るポリアミドエラストマー成分5~30重量%とからなることを特徴とするスチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 (A) スチレン系樹脂成分70~95重量%と、

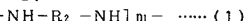
(B) (イ) ジイソシアネートとジカルボン酸との重付加で形成されて下記(1)式で表されるポリアミド

(1) と、下記(2)式で表されるポリアミド(2)と

と構成され、ポリアミド(1)に対するポリアミド

(2) のモル比が10以下であるポリアミドセグメント

と、

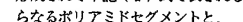


★酸、ジアミン、またはジイソシアネートとからなり、

(イ) と (ハ) との合計含有量が20~70重量%であるポリアミドエラストマー成分5~30重量%とからなることを特徴とするスチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 (A') 透明なスチレン系樹脂成分70~95重量%と、

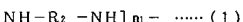
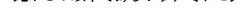
(B) (イ) ジアミンとジイソシアネートとの重付加で形成されて下記(1)式で表されるポリアミド(1)からなるポリアミドセグメントと、



☆り、(A') 成分のスチレン系樹脂と(B) 成分のポリアミドエラストマーとの屈折率の差が0.02以下であることを特徴とするスチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 (A') 透明なスチレン系樹脂成分70~95重量%と、

(B) (イ) ジアミンとジイソシアネートとの重付加で形成されて下記(1)式で表されるポリアミド(1)と下記(2)式で表されるポリアミド(2)とで構成され、ポリアミド(1)に対するポリアミド(2)のモル比が10以下であるポリアミドセグメントと、



40 ◆るポリアミドエラストマー成分5~30重量%とからなり、(A') 成分のスチレン系樹脂と(B) 成分のポリアミドエラストマーとの屈折率の差が0.02以下であることを特徴とするスチレン系樹脂組成物。

【請求項5】 前記(B) 成分の(イ) におけるポリアミド(1)を表す(1)式の R_1 が二価の脂肪族炭化水素残基であり、 R_2 が二価の芳香族炭化水素残基であることを特徴とする請求項1から4のいずれか一つに記載のスチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた永久帯電防止性を有し、かつ機械的物性や成形時の熱安定性が良好であって、例えばエレクトロニクス製品、家電製品、OA機器等の各種部品に、静電気の帯電を防止することのできる材料として好適なスチレン系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】スチレン系樹脂は安価であり、機械的強度、剛性などの機械的特性や成形性に優れていることから、従来から広範囲な分野で使用されているが、ビデオカセット、ICカード、複写機、テレビ等の電子・電気機械部品では、静電気の帯電により性能に障害が生じたり、家電製品やOA機器のハウジングでは、静電気の帯電によりゴミが付着して汚れやすくなったりするため、スチレン系樹脂にも帯電防止性を付与することが望まれていた。

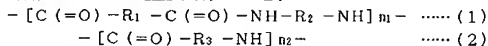
【0003】特開昭61-246244号、特公昭63-53226号の各公報には、スチレン系樹脂に帯電防止性を付与しながら耐衝撃性等の機械的特性を維持するために、ポリアミドエラストマーをスチレン系樹脂にブレンドすることが開示されている。また、特開平1-144417号、特開平2-292353号の各公報には、透明なスチレン系樹脂に帯電防止性を付与するために、屈折率の近いポリアミドエラストマーをスチレン系樹脂（ABS樹脂、MBS樹脂等）にブレンドする方法が開示されている。

【0004】このようなポリアミドエラストマーとしては、ハードセグメントである脂肪族ポリアミドとソフトセグメントであるポリオキシアルキレングリコールとを、エステル結合で連結したポリエーテルエステルアミドと、アミド結合で連結したポリエーテルアミドとが用いられているが、これらはスチレン系樹脂との相容性が良くないために、ブレンドを成形体とした時にその成形

（但し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ二価の炭化水素残基であり、 R_1 、 R_2 のうち少なくとも一方が芳香族炭化水素残基であり、全ポリアミドセグメント中の n_1 の平均値が1〜20である。）

（ロ）50重量%以上のポリオキシエチレンを含有し、数平均分子量が500〜6000であるポリオキシアルキレンセグメントと、（ハ）ポリアミドセグメントとポリオキシアルキレンセグメントとを連結するジカルボン酸、ジアミン、またはジイソシアネートとからなり、

（イ）と（ハ）との合計含有量が20〜70重量%であ



（但し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ二価の炭化水素残基であり、 R_1 、 R_2 のうち少なくとも一方が芳香族炭化水素残基であり、 R_3 は炭素数5〜11の二価の炭化水素残基であり、全ポリアミドセグメント中の n_1 、 n_2 の平

* 体に層状剥離が生ずるという問題があった。

【0005】このような問題を改善するために、特開昭62-241945号、特開昭63-227648号、特開平1-163250号、特開平1-163251号の各公報には、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基等の反応性基を含有するビニル重合体を必須成分としてブレンドすることが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開昭62-241945号、特開昭63-227648号、特開平1-163250号、特開平1-163251号各公報の方法では、成形体の層状剥離をなくすることはできるが、銀糸こんや発消し等の外観不良が生じたり、成形時の加熱によりゲル化されて流動性が低下したりするという問題点があった。このような問題点は、特開平1-144417号公報に開示されている透明なスチレン系樹脂組成物においても生じていた。

【0007】また、特開平2-292353号公報に開示されている透明なスチレン系樹脂組成物においては、ヒドロキシ基を含有するビニル重合体をブレンドすることにより、上記の問題点は改善されるが、熱安定性が不十分であるという問題点があった。本発明は、このような問題点を解決するためのものであり、優れた帯電防止性を有するとともに、熱安定性が良く、成形体となった時に層状剥離が生じないスチレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1のスチレン系樹脂組成物は、（A）スチレン系樹脂成分70〜95重量%と、

（B）（イ）ジイソシアネートとジカルボン酸との重付加で形成されて下記（1）式で表されるポリアミド

（1）からなるポリアミドセグメントと、

※ するポリアミドエラストマー成分5〜30重量%とからなることを特徴とするものである。

【0009】請求項2のスチレン系樹脂組成物は、

（A）スチレン系樹脂成分70〜95重量%と、

（B）（イ）ジイソシアネートとジカルボン酸との重付加で形成されて下記（1）式で表されるポリアミド

（1）と、下記（2）式で表されるポリアミド（2）と

で構成され、ポリアミド（1）に対するポリアミド（2）のモル比が10以下であるポリアミドセグメントと、

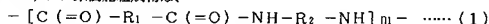
★ 均値がそれぞれ1〜20である。）

（ロ）50重量%以上のポリオキシエチレンを含有し、数平均分子量が500〜6000であるポリオキシアルキレンセグメントと、（ハ）ポリアミドセグメントとポ

リオキシアリレンセグメントとを連結するジカルボン酸、ジアミン、またはジイソシアネートとからなり、

(イ)と(ハ)との合計含有量が20〜70重量%であるポリアミドエラストマー成分5〜30重量%とからなることを特徴とするものである。

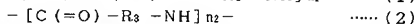
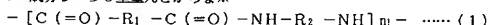
【0010】請求項3のステレン系樹脂組成物は、



(但し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ二価の炭化水素残基であり、 R_1 、 R_2 のうち少なくとも一方が芳香族炭化水素残基であり、全ポリアミドセグメント中の n_1 の平均値が1〜2.0である。)

(ロ)50重量%以上のポリオキシエチレンを含有し、数平均分子量が500〜6000であるポリオキシアリレンセグメントと、(ハ)ポリアミドセグメントとポリオキシアリレンセグメントとを連結するジカルボン酸、ジアミン、またはジイソシアネートとからなり、

(イ)と(ハ)との合計含有量が20〜70重量%であるポリアミドエラストマー成分5〜30重量%とからなる



(但し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ二価の炭化水素残基であり、 R_1 、 R_2 のうち少なくとも一方が芳香族炭化水素残基であり、 R_3 は炭素数5〜11の二価の炭化水素残基であり、全ポリアミドセグメント中の n_1 、 n_2 の平均値がそれぞれ1〜2.0である。)

(ロ)50重量%以上のポリオキシエチレンを含有し、数平均分子量が500〜6000であるポリオキシアリレンセグメントと、(ハ)ポリアミドセグメントとポリオキシアリレンセグメントとを連結するジカルボン酸、ジアミン、またはジイソシアネートとからなり、

(イ)と(ハ)との合計含有量が20〜70重量%であるポリアミドエラストマー成分5〜30重量%とからなり、 $[A']$ 成分のステレン系樹脂と $[B]$ 成分のポリアミドエラストマーとの屈折率の差が0.02以下であることを特徴とするものである。

【0012】請求項5の組成物は、前述の請求項1から4の組成物において、前記 $[B]$ 成分の(イ)におけるポリアミド(1)を表す(1)式の R_1 が二価の脂肪族炭化水素残基であり、 R_2 が二価の芳香族炭化水素残基であることを特徴とするものである。請求項1および2の組成物における $[A]$ 成分のステレン系樹脂としては、以下に挙げるようなステレン系樹脂または、他の熱可塑性樹脂とのブレンドでステレン系樹脂を50重量%以上含有するものが用いられる。

【0013】すなわち、ステレン系樹脂としては、ポリステレン、ゴム強化ポリステレン(HIPS)、ステレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、ステレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)、ステレン-ゴム質重合体(メタ)アクリル酸メチル共重合体(MBS樹脂)、およびステレンモノマー★50

* $[A']$ 透明なステレン系樹脂成分70〜95重量%と、

$[B]$ (イ)ジアミンとジイソシアネートとの重付加で形成されて下記(1)式で表されるポリアミド(1)からなるポリアミドセグメントと、

※ $[A']$ 成分のステレン系樹脂と $[B]$ 成分のポリアミドエラストマーとの屈折率の差が0.02以下であることを特徴とするものである。

【0011】また、請求項4の組成物は、 $[A']$ 透明なステレン系樹脂成分70〜95重量%と、

$[B]$ (イ)ジアミンとジイソシアネートとの重付加で形成されて下記(1)式で表されるポリアミド(1)と下記(2)式で表されるポリアミド(2)とで構成され、ポリアミド(1)に対するポリアミド(2)のモル比が1.0以下であるポリアミドセグメントと、

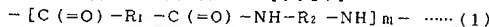
★に他のビニルモノマー例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、メタリミド、アクリルアミド等を共重合したランダム、ブロック、あるいはグラフト共重合体が挙げられる。さらに、これらのステレン系樹脂をなすステレンの一部を α -メチルステレン、 p -メチルステレン等で置換したものも含まれる。これらのステレン系樹脂は、単独でまたは複数種を混合して用いることができる。

【0014】このようなステレン系樹脂にブレンドできる熱可塑性樹脂としては、メタクリル酸エステル、アクリルアミド等を共重合したランダム、ブロック、あるいは一部がアクリル酸エステルで置換された共重合体等のアクリル系樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂やポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0015】請求項3および4の組成物における $[A']$ 成分の透明なステレン系樹脂としては、上記ステレン系樹脂のうち透明なものを用いる。ABS樹脂やMBS樹脂等のゴム質重合体を含有する樹脂は、ベースのステレン樹脂に平均粒径0.5〜5 μ m程度の粒状ゴム質重合体が分散しているものであり、ステレン樹脂と屈折率が近くなるようにゴム質重合体の組成を調節したり、ステレン樹脂との相容性が高いポリマーをブレンドすることにより、透明にすることができる。

【0016】請求項1から5の各組成物における $[B]$ 成分のポリアミドエラストマーは、(イ)のポリアミドセグメントと(ロ)のポリオキシアリレンセグメントとが(ハ)の連結剤で、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、またはウレア結合により連結されたマルチブロック型の共重合体である。(イ)のポリアミドセグ

メントとしては、ジソシアネートとジカルボン酸との重付加で形成されて下記(1)式で表されるポリアミド*



(但し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ二価の炭化水素残基であり、 R_1 、 R_2 のうち少なくとも一方が芳香族炭化水素残基であり、全ポリアミドセグメント中の n_1 の平均値が1~20である。) (1)式において、 R_1 、 R_2 はそれぞれ二価の炭化水素残基であり、これらのうち少なくとも一方は、芳香族炭化水素残基である必要がある。 R_1 、 R_2 とともに脂肪族の炭化水素残基である場合には、スチレン系樹脂との相容性が悪くなり、組成物を成形体とした時に層状剥離が起こる原因となる。

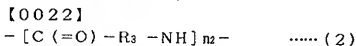
【0018】このようなポリアミド(1)は、ジソシ※



(但し、 R_3 は炭素数5~11の二価の炭化水素残基である。) ポリアミド(1)を形成するジソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネートに代表される脂肪族ジイソシアネートやイソホロンジイソシアネートに代表される脂環式ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、およびナフチレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートや、これらのハロゲン置換体、水素添加物等が挙げられるが、ジフェニルメタンジイソシアネートが特に好適に用いられる。

【0020】ポリアミド(1)を形成するジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸が挙げられるが、これらのうち、アゼライン酸、セバシン酸、またはデカンジカルボン酸が特に好適に用いられる。

【0021】ポリアミド(1)として特に好ましいものは、芳香族ジイソシアネートと脂肪族ジカルボン酸とから得られるポリアミドや、脂肪族ジカルボン酸と前記アミドオリゴマーと芳香族ジイソシアネートとから得られるポリアミドである。ここで、請求項2および4の組成物における、(イ)のポリアミドセグメントは、上記されたポリアミド(1)と下記(2)式で表されるポリアミド(2)とで構成される。

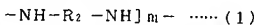


(但し、 R_3 は炭素数5~11の二価の炭化水素残基であり、全ポリアミドセグメント中の n_2 の平均値が1~20である。) このポリアミド(2)において R_3 の炭素数が5~11の範囲外である場合には、ポリアミドエラストマーの分子量が充分大きくならなかったり、スチレン系樹脂と混合して得られる組成物の帯電防止性能が充分でなかったりする。

【0023】このようなポリアミド(2)としては、例★50

* (1)を必須成分としている。

【0017】



※アネートとジカルボン酸とを重付加することにより容易に得られる。例えば、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジイソシアネートとを、芳香族ジイソシアネートと脂肪族ジカルボン酸とを、または芳香族ジイソシアネートと芳香族ジカルボン酸とを重付加して得られる。また、脂肪族あるいは芳香族ジカルボン酸と、下記(3)式で表される両末端がカルボキシル基のアミドオリゴマーと、脂肪族あるいは芳香族ジイソシアネートとを重付加して得られるポリアミドが挙げられる。

【0019】

★例えば6-ナイロン、7-ナイロン、8-ナイロン、9-ナイロン、10-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン等が挙げられるが、6-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロンが特に好適に使用される。これらのポリアミドは、アミノカルボン酸あるいはラクタムを重合することで容易に得られる。

【0024】請求項2および4の組成物における(イ)のポリアミドセグメントでは、ポリアミド(1)に対するポリアミド(2)のモル比を1.0以下とする。前記モル比が1.0を超えると(B)成分(ポリアミドエラストマー)のスチレン系樹脂との相容性が悪くなり、組成物を成形体とした時に層状剥離が起こり易くなる。ポリアミド(1)をなす芳香族成分の種類や含有量にもよるが、ポリアミド(1)に対するポリアミド(2)のモル比は5以下であることが好ましく、0.1~3が特に好ましい。

【0025】また、ポリアミド(1)、ポリアミド(2)の各重合度(n_1 、 n_2)は、全ポリアミドセグメント中の平均値を1~20とする。この値が20を超えると高分子量のポリアミドエラストマーが得にくくなり、スチレン系樹脂成分との組成物からなる成形体の機械的強度が低下する。この値は1~10であることが好ましく、1~5であることが特に好ましい。

【0026】なお、請求項3および4の組成物においては、(A')成分のスチレン系樹脂と、(B)成分のポリアミドエラストマーとの屈折率の差を0.02以下とするが、前記ポリアミド(1)は、スチレン系樹脂との相容性を増す作用とともにエラストマーの屈折率を高くする作用を有する。したがって、ポリアミド(1)の構成およびポリアミド(1)とポリアミド(2)との比率によって、例えば1.50~1.60の広い範囲でエラストマーの屈折率を調節することができる。

【0027】(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントは、末端がヒドロキシル基、アミノ基、あるいはカルボキシル基であるポリオキシアルキレンから得られる。ここで、(B)成分のポリアミドエラストマーとしては、

熱安定性の点から、エステル結合により連結されたポリエーテルエステルアミド、またはアミド結合により連結されたポリエーテルアミドであることが好ましい。

【0028】(ハ)の連結剤により(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントと前記(イ)のポリアミドセグメントとをエステル結合で連結させて、〔B〕成分としてポリエーテルエステルアミドを形成する場合には、末端がヒドロキシル基であるものを用いる。すなわち、ポリオキシエチレングリコール(50重量%以上)と、その他のポリオキシアルキレングリコール、例えば、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとがブロック共重合されたグリコール等とが用いられる。また、ビスフェノール-Aやビスフェノール-Sのエチレンオキサイド付加物、ジヒドロキシナフタレンのエチレンオキサイド等の低分子ジオール類も共に用いることができる。

【0029】(ハ)の連結剤により(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントと前記(イ)のポリアミドセグメントとをアミド結合で連結させて、〔B〕成分としてポリエーテルアミドを形成する場合には、末端がアミノ基またはカルボキシル基であるものを用いる。すなわち、末端がアミノ基またはカルボキシル基のポリオキシエチレン(50重量%以上)と、末端がアミノ基またはカルボキシル基のポリプロピレンオキサイド、ポリテトラメチレンオキサイド、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック共重合体とを用いる。

【0030】(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントにおいては、ポリオキシエチレンを50重量%以上含有する必要がある。50重量%未満であると、組成物の帯電防止性能が低下する。ポリオキシエチレンを70重量%以上含有してあると特に好ましい。(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントの数平均分子量は500~6000の範囲とする。500未満では、前記エラストマーの融点が低くなって固まりにくいのとなり、組成物の物性が低下する。数平均分子量が6000を超えると高分子量のエラストマーが合成しにくくなり、組成物を成形体とした時の機械的物性が低下する。前記数平均分子量の好ましい範囲は600~4000であり、600~3000が特に好ましい。

【0031】(ハ)はポリアミドセグメントとポリオキシアルキレンセグメントとを連結する連結剤であって、ジカルボン酸、ジアミン、またはジイソシアネートが用いられる。前述のように(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントと前記(イ)のポリアミドセグメントとをエステル結合で連結させて、〔B〕成分としてポリエーテルエステルアミドを形成する場合には、ジカルボン酸を用いる。このようなジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、または芳香族ジカルボン酸のいずれでもよく、炭素数4~20のジカルボン酸

が重合性や物性の点から好ましい。すなわち、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、テラフル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうち、脂肪族ジカルボン酸が特に好適に使用される。

【0032】(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントと前記(イ)のポリアミドセグメントとをアミド結合で連結させて、〔B〕成分としてポリエーテルアミドを形成する場合であって、(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントとして末端がアミノ基であるものを用いる場合には、上記と同様のジカルボン酸を用いる。(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントとして末端がカルボキシル基であるものを用いる場合には、ジアミンまたはジイソシアネートを用いる。

【0033】このようなジアミンまたはジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、またはジフェニルメタンジイソシアネート等が好適に用いられる。(ハ)の連結剤を、前述の(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントと実質上等モル使用することで、〔B〕成分として高分子量のポリアミドエラストマーが得られる。

【0034】なお、〔B〕成分のポリアミドエラストマーとしては、(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントと前記(イ)のポリアミドセグメントとを、(ハ)のジカルボン酸によりエステル結合で連結させて得られるポリエーテルエステルアミドを用いることが特に好ましい。また、請求項2および4の組成物において、〔B〕成分のポリアミドエラストマーは、(イ)のポリアミド(1)とポリアミド(2)とが別々に単独で、(ハ)の連結剤により(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントと結合されていてもよいし、(イ)のポリアミド(1)とポリアミド(2)とが共重合されたものが(ハ)の連結剤により(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントと結合されていてもよいが、後者の共重合されたポリアミドセグメントが(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントと結合されているものが好ましい。さらに、少量であれば、その他のポリアミド形成性モノマーが(イ)のポリアミドに共重合されていてもよい。

【0035】〔B〕成分のポリアミドエラストマーにおいて、(イ)のポリアミドセグメントと(ハ)の連結剤との各構造単位は、このエラストマーの耐熱性や強度およびスチレン系樹脂との相容性に関与するものであり、このエラストマーにおける合計含有量が20~70重量%の範囲にある必要があり、30~60重量%が好ましく、35~60重量%が特に好ましい。この含有量が20重量%未満または70重量%を超えると、組成物の帯電防止性能が低くなる。

11

【0036】このような〔B〕成分のポリアミドエラストマーの製造方法としては、均一なエラストマーが得られる方法であればどのような方法でも採用できる。例えば、前記ポリエーテルエステルアミドは、(イ)のポリアミドセグメントを形成可能なモノマーと(ハ)のジカルボン酸とを予め反応させて、末端がカルボキシ基のポリアミドを合成し、このポリアミドと(ロ)のポリオキシアルキレンセグメントとして末端がアミノ基のポリオキシアルキレンとを溶媒の存在下あるいは非存在下で加熱して均質化し、次いで減圧下で高重合度化する方法で得ることができる。

【0037】また、前記ポリアミド形成性モノマーとジカルボン酸とポリオキシアルキレンとを一緒に仕込み、加熱して均質化した後に減圧下で高重合度化する方法で得ることができる。この反応においては、エステル化触媒を用いることによって短時間に合成することができる。〔B〕成分のポリアミドエラストマーの重合度は、必要に応じて変えることができるが、混練条件での溶融粘度がスチレン系樹脂と近いものが好ましい。すなわち、エラストマー0.5gをメタクレゾールに溶かして100ミリリットルとした溶液により温度30℃で測定した相対粘度が、1.5以上であるものが好ましく、前記相対粘度が1.6以上であるものがより好ましい。

【0038】さらに、得られるポリアミドエラストマーの熱安定性を高めるために、各種の耐熱酸化防止剤、酸化防止剤等の耐熱安定剤を使用することができる。このような耐熱安定剤は、ポリアミドエラストマーの重合時に添加することができ、重合反応における初期、中期、または末期のどの段階で添加してもよい。また、この耐熱安定剤は、ポリアミドエラストマーをスチレン系樹脂と混練する際に添加することもできる。

【0039】このような耐熱安定剤としては、例えばN,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンズ酸アミド)、4,4'-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等の各種ヒンダードフェノール類；N,N'-ビス(β-ナフチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、ポリ(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)等の芳香族アミン類；ジラウリルチオジプロピオネート等のイオウ化合物やリン化合物等が用いられる。

【0040】請求項1から5の組成物は、〔A〕または〔A'〕成分のスチレン系樹脂70～95重量%と、

〔B〕成分のポリアミドエラストマー5～30重量%とからなるものである。すなわち、〔A〕または〔A'〕

12

成分と〔B〕成分とからなる組成物中において、〔B〕成分のポリアミドエラストマーを5～30重量%の割合で配合している。〔B〕成分の割合が5重量%未満では組成物の帯電防止効果が不十分であり、30重量%を超えると組成物を成形体とした時の剛性が低下する傾向がある。〔B〕成分の割合の好ましい範囲は5～25重量%であり、より好ましい範囲は6～20重量%である。

【0041】請求項1から5の組成物は、〔A〕または〔A'〕成分の成分のスチレン系樹脂と〔B〕成分のポリアミドエラストマーとを公知の方法、例えばバンバリーミキサー、ミキシングロール、一軸もしくは二軸の押し出し機などで混練する方法等によって得ることができる。この際の混練温度は、200～280℃の温度範囲であることが好ましい。

【0042】請求項1から5の組成物には、帯電防止性能をさらに高めるために、界面活性剤や無機系アルカリ金属塩を加えることができる。このような界面活性剤としては、脂肪族エステルやポリオキシエチレンアルキルアリエーテル等の非イオン界面活性剤、有機スルホン酸塩や有機リン酸塩等の陰イオン界面活性剤が好適に用いられる。無機系アルカリ金属塩としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のハロゲン化物や硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩等が挙げられる。

【0043】このような界面活性剤や無機系アルカリ金属塩は単独で用いてもよいし、二種類以上を組み合わせて用いてもよいが、その合計配合量は組成物全体に対して5重量%以下とする。この配合量が5重量%を超えると、成形品の表面に肌荒れが生じたり、成形時に着色したりするため好ましくない。この配合量は0.1～3重量%であることが好ましく、0.3～1重量%であることが特に好ましい。

【0044】これらの界面活性剤や無機系アルカリ金属塩を予めポリアミドエラストマーに添加しておき、これらを含むポリアミドエラストマーをスチレン系樹脂とブレンドしてもよいし、ポリアミドエラストマーとスチレン系樹脂とをブレンドする際に添加してもよい。特に、無機系アルカリ金属塩を添加する場合には、溶液として予めポリアミドエラストマーに含浸させた後に、スチレン系樹脂とブレンドすることが好ましい。

【0045】請求項1から5の組成物には、他の成分、例えば、染料、紫外線吸収剤、耐候剤、熱安定剤、酸化防止剤、消剤、光散乱剤、可塑剤、離型剤や、別の重合体等を混練過程や成形過程等の任意の過程において含有させることができる。このようにして得られる請求項1から5の組成物は、一般の熱可塑性樹脂の形成に採用されている公知の方法、例えば射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形等の方法により成形することができる。

【0046】

【作用】請求項1から4の組成物では、前述の(イ)に

13

より限定される特定のポリアミドセグメントと(ロ)により限定される特定のポリオキシエチレンセグメントとを含有するポリアミドエラストマーが、スチレン系樹脂と良好に混練される。これにより、請求項1から4の組成物により得られる成形体は、帯電防止性に優れ、熱安定性が良く、層状剥離が生じにくいものとなる。

【0047】なお、請求項3および4の組成物においては、〔A'〕成分のスチレン系樹脂と〔B〕成分のポリアミドエラストマーとの屈折率の差を、0.02以下とすることにより、前記特性に加えて、透明性の高いスチレン系樹脂組成物が提供される。また、請求項5の組成物では、前記ポリアミドエラストマーにおけるポリアミド(1)を構成するR₁、R₂を限定することにより、請求項1から4の各組成物に付与される前記作用を顕著にすることができ。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。はじめに、以下の実施例および比較例で使用する各種ポリアミドエラストマー(B1~B9)の調製方法を示す。なお、エラストマーの相対粘度は、エラストマー0.5gをメタクレゾールに溶かし、100ミリリットルとした溶液により30℃で測定した。

<ポリアミドエラストマーB-1>かき混ぜ機、窒素導入口、および留去管を備えた500ミリリットルの反応器に数平均分子量1490のポリオキシエチレングリコール112.0g(75.2ミリモル)、セバシン酸46.1g(228ミリモル)、カプロラクタム36.5g(323ミリモル)、および1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4gを仕込み、120℃に加熱して融解した後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート37.6g(150ミリモル)を添加し、窒素ガスを100ミリリットル/分で流しながら250℃で3時間反応させた。

【0049】次いで、徐々に減圧して未反応のカプロラクタムを留去した後、常圧に戻してからジルコニウムテトラブトキサイド0.4gを添加して、260℃、1トールで2.0時間反応させた。反応器から溶融ポリマーをストランド状にして水中に抜き出して冷却し、ペレタイザーでカットして透明なポリアミドエラストマーのチップを得た。

【0050】このエラストマーは、ポリアミドセグメントの含有量が44重量%で、ポリアミド(2)/ポリアミド(1)=1.2であり、相対粘度が1.9であった。

<ポリアミドエラストマーB-2>前記と同様の反応器に、数平均分子量1490のポリオキシエチレングリコール88.0g(59.1ミリモル)、ビスフェノール-Aのエチレンオキサイド付加物5.6g(17.1ミ

14

リル)、セバシン酸62.3g(308ミリモル)、カプロラクタム13.0g(115ミリモル)、2-ヒロリドン50g、および1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4gを仕込み、120℃に加熱して融解した後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート57.2g(229ミリモル)を添加し、窒素ガスを100ミリリットル/分で流しながら260℃で3時間反応させた。

10 【0051】次いで、徐々に減圧して2-ヒロリドンと未反応のカプロラクタムを留去した後、常圧に戻してからジルコニウムテトラブトキサイド0.4gを添加して、260℃、1トールで2.0時間反応させた。以下前記と同様にして透明なポリアミドエラストマーのチップを得た。このエラストマーは、ポリアミドセグメントの含有量が53重量%で、ポリアミド(2)/ポリアミド(1)=0.4であり、相対粘度が1.7であった。

20 <ポリアミドエラストマーB-3>前記と同様の反応器に数平均分子量1490のポリオキシエチレングリコール82.0g(55.0ミリモル)、1,10-デカンジカルボン酸51.7g(225ミリモル)、カプロラクタム18.0g(159ミリモル)、2-ヒロリドン50g、および1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4gを仕込み、120℃に加熱して融解した後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート41.7g(167ミリモル)を添加し、前記B2の場合と同様に反応させて同様の処理を行い、透明なポリアミドエラストマーのチップを得た。

30 【0052】このエラストマーは、ポリアミドセグメントの含有量が52重量%で、ポリアミド(2)/ポリアミド(1)=0.7であり、相対粘度が1.9であった。

<ポリアミドエラストマーB-4>前記と同様の反応器に、数平均分子量1490のポリオキシエチレングリコール52.0g(34.9ミリモル)、数平均分子量1980のポリオキシエチレングリコール52.0g(26.3ミリモル)、セバシン酸50.0g(247ミリモル)、カプロラクタム24.0g(212ミリモル)、2-ヒロリドン50g、および1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4gを仕込み、120℃に加熱して融解した後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート45.9g(183ミリモル)を添加して、前記B2の場合と同様に反応させて同様の処理を行い、透明なポリアミドエラストマーのチップを得た。

50 【0053】このエラストマーは、ポリアミドセグメントの含有量が48重量%で、ポリアミド(2)/ポリアミド(1)=0.9であり、相対粘度が1.9であっ

た。

<ポリアミドエラストマーB-5>前記と同様の反応器に、数平均分子量990のポリオキシエチレングリコール80.0g(80.8ミリモル)、セバシン酸66.0g(327ミリモル)、カプロラクタム19.0g(168ミリモル)、2-ヒドロドン50g、および1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4gを仕込み、120℃に加熱して融解した後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート60.6g(242ミリモル)を添加し、前記B2の場合と同様に反応させて同様の処理を行い、透明なポリアミドエラストマーのチップを得た。

【0054】このエラストマーは、ポリアミドセグメントの含有量が59重量%で、ポリアミド(2)/ポリアミド(1)=0.6であり、相対粘度が1.8であった。

<ポリアミドエラストマーB-6>前記と同様の反応器に、数平均分子量990のポリオキシエチレングリコール112.0g(113ミリモル)、セバシン酸46.1g(228ミリモル)、N-メチル-ε-カプロラクタム50.0g、および1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4gを仕込み、120℃に加熱して融解した後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート28.3g(113ミリモル)を添加し、窒素ガスを100ミリリットル/分で流しながら260℃で3時間反応させた。

【0055】次いで、280℃に昇温し、徐々に減圧して未反応のN-メチル-ε-カプロラクタムを留去した後、常圧に戻した。以下、前記B1の方法と同様にして透明なポリアミドエラストマーのチップを得た。このエラストマーは、ポリアミドセグメントの含有量が35重量%で、ポリアミド(2)/ポリアミド(1)=0であり、相対粘度が1.8であった。

<ポリアミドエラストマーB-7>前記と同様の反応器に、数平均分子量1490のポリオキシエチレングリコール112.0g(75.2ミリモル)、セバシン酸45.6g(226ミリモル)、カプロラクタム58.5g(518ミリモル)、2,4-トリレンジイソシアネート26.2g(150ミリモル)、および1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4gを仕込み、120℃に加熱して融解した後、窒素ガスを100ミリリットル/分で流しながら260℃で3時間反応させた。以下、前記B1の方法と同様にして、透明なポリアミドエラストマーのチップを得た。

【0056】このエラストマーは、ポリアミドセグメントの含有量が42重量%で、ポリアミド(2)/ポリアミド(1)=1.5であり、相対粘度が2.0であつ

た。

<ポリアミドエラストマーB-8>かき混ぜ機と窒素導入口とを備えた1リットルの反応器に、数平均分子量1000の末端がジアミンであるポリオキシエチレン130.0g(129ミリモル)、セバシン酸54.0g(267ミリモル)、スルホン200gおよび1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4gを仕込み、120℃に加熱して融解した後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート32.3g(129ミリモル)を添加し、窒素ガスを100ミリリットル/分で流しながら200℃で2時間反応させた。【0057】次いで、260℃に昇温して更に2時間反応させた後、反応器から溶融ポリマーを水中に取り出して回収し、更に水洗、乾燥して透明なポリアミドエラストマーのチップを得た。このエラストマーは、ポリアミドセグメントの含有量が35重量%で、ポリアミド(2)/ポリアミド(1)=0であり、相対粘度が2.1であった。

20 <ポリアミドエラストマーB-9>前記B-1の場合と同様の反応器に、数平均分子量1490のポリオキシエチレングリコール100.0g(67.1ミリモル)、アジピン酸9.90g(67.8ミリモル)、カプロラクタム62.0g(549ミリモル)、および1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4gを仕込み、窒素ガスを50ミリリットル/分で流しながら250℃で3時間反応させた。

30 【0058】次いで、徐々に減圧して未反応のカプロラクタムを留去した後、常圧に戻してからジルコニウムテトラブトキシサイド0.4gを添加して、260℃、1トルで2.0時間反応させた。以下前記B1の場合と同様にして、透明なポリアミドエラストマーのチップを得た。このエラストマーは、ポリアミドセグメントの含有量が50重量%で、ポリアミド(1)を含有せず、相対粘度が2.1であった。すなわち、このエラストマーは本発明における(B)成分の範囲外のものである。

40 【0059】このようにして得られた各ポリアミドエラストマー、以下に示すスチレン系樹脂、熱可塑性樹脂、界面活性剤、およびその他の添加剤を下記表1および表2の組成で混合した組成物を、一軸押出機にかけて230℃で混練し、得られたストランドを水冷してベレット化した。得られたベレットを乾燥した後、シリンダー温度230℃、金型温度60℃の条件で射出成形した。

【0060】<スチレン系樹脂>

A-1: ブタジエン系ゴム12重量%を含有するポリスチレン

A-2: ポリスチレン(後述の条件1で測定したMFRの値が2.3)

50 A-3: ABS樹脂

商品名「スタイラックABS A-4130」(旭化成工業(株)製)

A-4: AS樹脂

商品名「スタイラックAS 783」(旭化成工業(株)製)

A-5: 商品名「スタイラックAT-15」(旭化成工業(株)製)

A-6: ポリブタジエンゴム10重量%を含有する透明なメタクリル酸メチル-スチレン-アクリル酸プロピル共重合体

A-7: SBR12重量%を含有する透明なメタクリル酸メチル-スチレン-アクリル酸ブチル共重合体

A-8: カルボキシル基含有ポリスチレン(メタクリル酸を8重量%共重合したポリスチレン)

<熱可塑性樹脂>

C-1: ポリカーボネート樹脂

商品名「バンライトL-1285」(帝人化成(株)製)

* 製)

<界面活性剤>

D-1: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(竹本油脂(株)製)

D-2: ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル(花王(株)製)

<添加剤(耐熱安定剤)>

E-1: トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェイト

10 商品名「イルガフォス168」(チバ・ガイギー(株)製)

また、前記スチレン系樹脂A-5からA-7と、前記ポリアミドエラストマーB-1、B-2、B-4、B-5、およびB-9とについて、屈折率を測定した結果を下記の表3に示す。

【0061】

【表1】

| | スチレン系樹脂 | | 初アロマトン | | 熱可塑性樹脂 | | 界面活性剤 | | 添加剤 | |
|------|-------------|----------------|--------|------|--------|------|-------|-----|-----|-----|
| | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% |
| 実施例1 | A-1/A-2 | 45.0/44.5 | B-1 | 10.0 | - | - | D-1 | 0.5 | - | - |
| 実施例2 | A-1/A-2 | 44.0/43.0 | B-2 | 12.0 | - | - | D-2 | 1.0 | - | - |
| 実施例3 | A-3 | 93.5 | B-3 | 6.0 | - | - | D-1 | 0.5 | - | - |
| 実施例4 | A-4 | 89.5 | B-1 | 10.0 | - | - | D-1 | 0.5 | - | - |
| 実施例5 | A-5 | 80.0 | B-5 | 20.0 | - | - | - | - | - | - |
| 実施例6 | A-3 | 63.7 | B-6 | 10.0 | C-1 | 25.0 | D-2 | 1.0 | E-1 | 0.3 |
| 実施例7 | A-3 | 53.7 | B-7 | 15.0 | C-1 | 30.0 | D-2 | 1.0 | E-1 | 0.3 |
| 実施例8 | A-1/A-2 | 45.0/44.5 | B-8 | 10.0 | - | - | D-1 | 0.5 | - | - |
| 比較例1 | A-1/A-2 | 48.0/48.5 | B-1 | 3.0 | - | - | D-1 | 0.5 | - | - |
| 比較例2 | A-1/A-2 | 30.0/29.5 | B-1 | 40.0 | - | - | D-1 | 0.5 | - | - |
| 比較例3 | A-1/A-2 | 45.0/44.5 | B-9 | 10.0 | - | - | D-1 | 0.5 | - | - |
| 比較例4 | A-1/A-2/A-8 | 45.0/32.5/12.0 | B-9 | 10.0 | - | - | D-1 | 0.5 | - | - |
| 比較例5 | A-5/A-8 | 77.5/12.0 | B-9 | 10.0 | - | - | D-1 | 0.5 | - | - |

【0062】

※ ※ 【表2】

19

20

| | スチレン系樹脂 | | ポリブタジエン | | A, Bの 屈折率差 | 界面活性剤 | | 添加剤 | |
|-------|---------|------|---------|------|---------------|-------|-----|-----|-----|
| | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% |
| 実施例9 | A-5 | 89.5 | B-1 | 10.0 | 0.010 | D-1 | 0.5 | — | — |
| 実施例10 | A-6 | 89.5 | B-1 | 10.0 | 0.003 | D-1 | 0.5 | — | — |
| 実施例11 | A-7 | 91.5 | B-2 | 8.0 | 0.006 | D-1 | 0.5 | — | — |
| 実施例12 | A-5 | 80.0 | B-4 | 20.0 | 0.001 | — | — | — | — |
| 実施例13 | A-7 | 89.5 | B-5 | 10.0 | 0 | D-1 | 0.5 | — | — |
| 実施例14 | A-7 | 85.0 | B-5 | 15.0 | 0 | — | — | — | — |
| 比較例6 | A-5 | 96.5 | B-1 | 3.0 | 0.010 | D-1 | 0.5 | — | — |
| 比較例7 | A-5 | 80.0 | B-4 | 20.0 | 0.001 | — | — | — | — |
| 比較例8 | A-7 | 89.5 | B-9 | 10.0 | 0.035 | D-1 | 0.5 | — | — |
| 比較例9 | A-5 | 100 | — | — | — | — | — | — | — |
| 比較例10 | A-6 | 100 | — | — | — | — | — | — | — |
| 比較例11 | A-7 | 100 | — | — | — | — | — | — | — |

【0063】

【表3】

| | 屈折率 (n_D^{25}) |
|-----|--------------------|
| A-5 | 1.526 |
| A-6 | 1.513 |
| A-7 | 1.543 |
| B-1 | 1.516 |
| B-2 | 1.537 |
| B-4 | 1.527 |
| B-5 | 1.543 |
| B-9 | 1.508 |

【0064】表2に示す実施例9～14が請求項3および4の組成物に相当する。前述のようにして成形された試料を23℃、55%RHの条件下で2日間放置してから各物性を以下のように測定した。

<表面抵抗率>50×50×2mmに成形した試料を流水で1分間洗浄した後、付着している水を拭き取ってから、アデバンテスト社製のエレクトロメーターTR-8651および電極と、安藤電気社製のシールドボックスおよび電極ホルダーとにより500V印加した際の抵抗値を測定して表面抵抗率を求めた。

【0065】<アイゾット衝撃強度>ASTM D-2*

*56に準じて、厚みが1/8インチのノッチ付き試験片20を用い、23℃、55%RH的环境下で測定した。

<曲げ弾性率>ASTM D-790に準じ、厚みが1/8インチの試験片を用い、23℃、55%RH的环境下で測定した。

【0066】<表面状態>JIS1号型試験片を引っ張り試験機にかけて50mm/minの速度で引っ張り、破断時の状況を目標にて観察し、層状剥離が起きるかどうかを調べた。

<熱安定性>射出成形前のペレットと、このペレットを不活性ガス気流下、250℃の温度で20分間加熱した後、室温まで冷却してから粉砕したものについて、直径1mm、長さ10mmのノズルにより下記の各条件でメルトフローレイト(MFR)を測定し、各値を比較した。

【0067】条件1:MFRの測定温度200℃、荷重5kg

条件2:MFRの測定温度220℃、荷重10kg

<透明性>50×50×2mmに成形した試料を用い、日本電色工業社製の測色色度計により、JIS K-7103の方法に準じ透過法でヘイズ値を測定した。

【0068】結果を以下の表4および5に示す。

【0069】

【表4】

21

22

| | 表面抵抗率 | アイゾット 衝撃強度 | 曲げ弾性率 | 透明性 | 破断状態 | M F R (g/10分) | | |
|------|--------------------|---|-----------------------------|------|------|---------------|-----|-----|
| | (Ω) | ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$) | (kg/cm^2) | | | 測定条件 | 加熱前 | 加熱後 |
| 実施例1 | 2×10^{10} | 6.0 | 23500 | 良好 | 良好 | 条件-1 | 4.8 | 5.0 |
| 実施例2 | 1×10^{11} | 7.2 | 22800 | 良好 | 良好 | 条件-1 | 5.1 | 5.2 |
| 実施例3 | 5×10^{10} | 15 | 24000 | 良好 | 良好 | 条件-2 | 26 | 26 |
| 実施例4 | 7×10^{10} | 3.2 | 28600 | 良好 | 良好 | 条件-2 | 35 | 36 |
| 実施例5 | 9×10^{11} | 6.5 | 26200 | 良好 | 良好 | 条件-2 | 40 | 42 |
| 実施例6 | 8×10^{11} | 21 | 22100 | 良好 | 良好 | 条件-2 | 26 | 27 |
| 実施例7 | 9×10^{10} | 25 | 21200 | 良好 | 良好 | 条件-2 | 28 | 30 |
| 実施例8 | 3×10^{10} | 5.8 | 23300 | 良好 | 良好 | 条件-1 | 4.0 | 4.0 |
| 比較例1 | 2×10^{14} | 5.3 | 25700 | 良好 | 良好 | 条件-1 | 2.8 | 2.8 |
| 比較例2 | 8×10^9 | >30 | 15000 | 良好 | 良好 | 条件-1 | 11 | 12 |
| 比較例3 | 2×10^{10} | 4.2 | 23800 | 層状剥離 | 良好 | 条件-1 | 4.5 | 4.3 |
| 比較例4 | 4×10^{10} | 5.3 | 23900 | 良好 | 良好 | 条件-1 | 3.1 | 0.9 |
| 比較例5 | 7×10^{10} | 4.5 | 28900 | 良好 | 良好 | 条件-2 | 33 | 7 |

【0070】

* * 【表5】

| | 表面抵抗率 | アイゾット 衝撃強度 | 曲げ弾性率 | 透明性 | 破断状態 | M F R (g/10分) | | |
|-------|--------------------|---|-----------------------------|-----|------|---------------|-----|-----|
| | (Ω) | ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$) | (kg/cm^2) | | | 測定条件 | 加熱前 | 加熱後 |
| 実施例9 | 3×10^{10} | 4.5 | 29100 | 10 | 良好 | 条件-2 | 35 | 37 |
| 実施例10 | 2×10^{10} | 4.2 | 21000 | 3.0 | 良好 | 条件-2 | 20 | 21 |
| 実施例11 | 8×10^{11} | 5.8 | 23000 | 4.5 | 良好 | 条件-2 | 2.0 | 2.1 |
| 実施例12 | 2×10^{10} | 6.5 | 25800 | 5.5 | 良好 | 条件-2 | 38 | 38 |
| 実施例13 | 5×10^{10} | 6.8 | 21700 | 2.2 | 良好 | 条件-2 | 2.1 | 2.3 |
| 実施例14 | 9×10^{11} | 8.1 | 20300 | 2.3 | 良好 | 条件-2 | 2.5 | 2.6 |
| 比較例6 | 5×10^{14} | 3.3 | 31500 | 12 | 良好 | 条件-2 | 18 | 19 |
| 比較例7 | 9×10^9 | >30 | 15600 | 4.1 | 良好 | 条件-2 | 46 | 47 |
| 比較例8 | 7×10^{10} | 5.1 | 21100 | 81 | 層状剥離 | 条件-2 | 2.3 | 2.3 |
| 比較例9 | $>10^{10}$ | 3.2 | 33200 | 5.0 | 良好 | 条件-2 | 17 | — |
| 比較例10 | $>10^{11}$ | 2.8 | 24000 | 2.5 | 良好 | 条件-2 | 12 | — |
| 比較例11 | $>10^{10}$ | 6.2 | 25200 | 2.0 | 良好 | 条件-2 | 1.8 | — |

【0071】すなわち、各実施例では、表面抵抗率が低いことから帯電防止性能に優れ、アイゾット衝撃強度や曲げ弾性率の値から機械的特性に優れ、表面状態も良好であり、MFRの値から成形時の熱安定性にも優れていることがわかる。また、請求項3および4の組成物に相当する実施例9～13においては、良好な透明性を有していることがわかる。

【0072】これに比べて、比較例1および6では、ポリアミドエラストマーの含有量が、3.0重量%と少ないため、表面抵抗率が大きくなり、帯電防止性能に劣っている。比較例2および7では、ポリアミドエラストマ※50

※の含有量が40.0重量%と多いため、曲げ弾性率が小さくなり、成形体の機械的強度が低下する。比較例3から5および8は、ポリアミドエラストマーが本発明における〔B〕成分の範囲外のもの（アミド〔1〕）を含有しないB-9）であり、比較例3および8では層状剥離が起き、比較例4および5では加熱処理後にMFR値が大きく低下している。

【0073】また、比較例9～11は、本発明における〔B〕成分を含まないスチレン系樹脂100%のものであり、表面抵抗率が 10^{15} を超える大きな値となっており、帯電性が高いことがわかる。さらに、比較例8は、

スチレン系樹脂とポリアミドエラストマーとで屈折率差が0.035と大きいため、ヘイズ値が81と大きくなり、不透明となっていることがわかる。

【0074】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、特定のポリアミドセグメントと特定のポリオキシアルキレンセグメントとを含有するポリアミドエラストマーをスチレン系樹脂に含有させることにより、成形体とした時に帯電防止性に優れ、熱安定性が良く、層状剥離が生じにくいスチレン系樹脂組成物を提供することができる。

【0075】特に、請求項3および4の組成物において

は、前述のポリアミドエラストマーを透明なスチレン系樹脂に含有させて、両者の屈折率の差を0.02以下とすることにより、前記特性に加えて、透明性の高いスチレン系樹脂組成物が提供される。また、請求項5の組成物では、前記ポリアミドセグメントをさらに限定することにより、請求項1から4の各組成物に付与される前記作用を顕著にすることができる。

【0076】その結果、照明器具、機器銘板、メーターカバーをはじめとして、エレクトロニクス製品、家電製品、OA機器等の各種部品用の静電気防止材料として好適に用いられる。